

2/9/1

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI
(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010054988 **Image available**

WPI Acc No: 94-322699/199440

XRAM Acc No: C94-147170

Glass fibre fabric for fibre-reinforced composite material - consists of glass fibre surface treated with colloidal silica and subjected to opening process, giving laminate not having thin spot voids

Patent Assignee: KANEBO LTD (KANE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 6248572	A	19940906	JP 9355219	A	19930219	D06M-011/79	199440 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9355219 A 19930219

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 6248572	A		5			

Abstract (Basic): JP 6248572 A

Glass fibre fabric is composed of a glass fibre and subjected to opening process. The glass fibre in which the surface is treated with a colloid silica. The glass fibre may be any filament of it and compsn. of the glass is not limited, i.e, less alkali E glass, D glass having less electroconductivity, and S glass having high strength. Weave compsn. may be a plain weave, twill weave and satin weave. The colloidal-silica is silicon dioxide suspended in water. Amt. of colloidal silica is 0.1-1.0 wt. %. A glass fibre is treated with colloidal silica and dried 100-150 deg. C for 20 seconds - 10 minutes. Treatment with colloidal silica is carried out by silane-coupling agent at the same time.

ADVANTAGE - Since glass fibre is treated with colloidal silica, impregnation of resin is good. Prepreg. obtd. by impregnating glass fibre with resin is laminated to form a laminate having no fibre slip or thin spot voids.

Dwg.0/0

Title Terms: GLASS; FIBRE; FABRIC; FIBRE; REINFORCED; COMPOSITE; MATERIAL;

CONSIST; GLASS; FIBRE; SURFACE; TREAT; COLLOID; SILICA; SUBJECT; OPEN;

PROCESS; LAMINATE; THIN; SPOT; VOID

Derwent Class: A94; F06; L01

International Patent Class (Main): D06M-011/79

International Patent Class (Additional): C08J-005/08; D03D-001/00;
D03D-015/12

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-M01D; A12-S08B; A12-S08F; F01-D09B; F01-H06B;

F02-A03A; F03-D04; L01-F03E

Plasdoc Codes (KS): 0011 0147 0150 0153 0165 0168 0205 0224 0228 2212
2214

2215 2220 2307 2419 2491 2501 2551 2629 2726 3241

Polymer Fragment Codes (PF):

001 017 03& 08& 10- 15- 17& 17- 19- 20& 229 303 308 309 397 431 44& 441
443 46& 477 506 509 54& 551 567 602 654 722 723

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; P0000

002 017; ND00; K9892; K9789; N9999 N6042-R; N9999 N5856; N9999
N7192

N7023; Q9999 Q7818-R; K9676-R; K9574 K9483

003 017; G2891 D00 Si 4A; A999 A419; S9999 S1070-R; B9999 B3270
B3190;

B9999 B4091-R B3838 B3747; S9999 S1194 S1161 S1070

004 017; Si 4A; A999 A033; A999 A771

005 017; R01694 D00 F20 O- 6A Si 4A; A999 A033; A999 A771; S9999
S1014-R

Derwent Registry Numbers: 1694-U; 5214-U

2/9/1

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat.

(c) 1998 European Patent Office. All rts. reserv.

12386927

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 6248572 A2 940906 <No. of Patents: 001>

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 6248572 A2 940906

GLASS CLOTH FOR FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL
(English)

Patent Assignee: KANEBO LTD

Author (Inventor): AOKI JUNICHI; YAMABE SHINICHI

Priority (No,Kind,Date): JP 9355219 A 930219

Applic (No,Kind,Date): JP 9355219 A 930219

IPC: * D06M-011/79; C08J-005/08; D03D-001/00; D03D-015/12

CA Abstract No: ; 121(26)302727P

Derwent WPI Acc No: ; C 94-322699

JAPIO Reference No: ; 180647C000119

Language of Document: Japanese

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-248572

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月 6 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 11/79				
C 0 8 J 5/08		7310-4F		
D 0 3 D 1/00	Z	7199-3B		
	A	7199-3B		
		7199-3B		
			D 0 6 M 11/ 12	
			審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号 特願平5-55219

(22)出願日 平成 5 年(1993) 2 月 19 日

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番 4 号

(72)発明者 青木 淳一

群馬県邑楽郡大泉町古水192番地

(72)発明者 山部 慎一

群馬県邑楽郡大泉町大字吉田1820番地

(54)【発明の名称】 繊維強化複合材料用ガラス織物

(57)【要約】

【構成】 開織処理を施している。織物を構成するガラス繊維は、その表面にコロイド珪酸が施与されている。

【効果】 樹脂をよく含浸する。プレプレグを重ね合わせて加熱加圧した際に、スリップ現象がみられない。耐熱性に優れた積層板を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス繊維で構成され且つ開繊処理が施された繊維物において、前記ガラス繊維がその表面にコロイド珪酸を施与したものであることを特徴とする繊維強化複合材料用ガラス繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、積層板の製造に用いられる繊維強化複合材料用の強化材として好適なガラス繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】ガラス繊維を強化材とする積層板は、機械特性、電気特性、耐熱性、耐薬品性等において非常に優れている。このため、電子機器、電気通信機等に使用される電気絶縁板または印刷回路用銅張積層板を補強する強化材として、ガラス繊維が主として用いられている。これらガラス繊維は、例えばエポキシ樹脂等からなるワニスに浸漬し、予備乾燥させたのちプリプレグと成している。さらにこれらのプリプレグを所定の大きさに裁断し、複数の枚数を重ね、上部表面及び下部表面に銅箔を重ね合わせて加熱加圧成形し、積層板を製造している。

【0003】しかしながら多数のプリプレグを重ね合わせて加熱加圧成形するに際し、熔融した樹脂が層間で動くため、ガラス繊維も同時に動くことになる。すなわち、ガラス繊維のスリップが発生し易く、安定した品質の積層板が得られないという欠点があった。

【0004】更に最近では、一定の枚数のプリプレグを積層することで、様々な板厚のものを得られる方法が要求されてきており、例えば板厚を上げようとする場合には、プリプレグの樹脂付着量を多くして対応する必要がある、このような場合は、上述の欠点が一層発生し易くなる。

【0005】かかる欠点を改善する方法としては、積層したプリプレグの四方端部に位置決め用の基準穴をドリリングし、この穴にガイドピンを立てて、熱圧着させる方法（ピンラミネート方式）が知られている。しかし、この方法では、プリプレグを穴あけする工程を必要とし、生産性の向上及びコスト的にも満足できるものではない。

【0006】更に、上記の欠点を改善する方法としては、加熱加圧する際の圧力を低くし、熔融した樹脂の移動する量を少なくする方法も考えられるが、この方法では樹脂中に存在する気泡が抜けきれず、得られる積層板にカスレやボイド等が発現するといった問題点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記したような問題点を解決し、樹脂含浸性に優れ、積層板を製造するためにプリプレグを重ね合わせて加熱加圧した際にスリップ現象が見られず、耐熱性に優れた積層板を製造す

るのに好適な繊維強化複合材料用ガラス繊維を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的は、ガラス繊維で構成され且つ開繊処理が施された繊維物において、前記ガラス繊維がその表面にコロイド珪酸を施与したものであることを特徴とする繊維強化複合材料用ガラス繊維によって達成される。

【0009】本発明の繊維物を構成するガラス繊維は長繊維であれば、その単糸径、収束本数等が特に制限されるものではない。また、ガラスの組成も特に限定されるものではなく、例えば一般に電気絶縁板またはプリント配線板に用いられているアルカリ成分の少ないEガラス、誘電率の低いDガラス、高強度であるSガラス等を挙げることができる。ガラス繊維の組織は、例えば平織り、綾織り、朱子織り等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0010】本発明のガラス繊維は、コロイド珪酸で処理され、構成するガラス繊維の表面にコロイド珪酸が施与されている。コロイド珪酸による処理は、必要に応じ脱糊処理されたガラス繊維を、例えばコロイド珪酸の水溶液に浸漬させた後乾燥する方法、あるいは同様の溶液をガラス繊維に散布して加圧ローラー等で絞液後乾燥する方法等を挙げることができるが、ガラス繊維にコロイド珪酸を付着せしめる方法であれば公知の適宜な方法によって行なえばよい。

【0011】本発明においてガラス繊維に施与するコロイド珪酸とは、水化物として水中に懸濁している二酸化ケイ素のことで本発明のガラス繊維は、通常上記コロイド珪酸の水懸濁液を施与したのち乾燥して用いられる。尚、本発明においては、非水液体中に懸濁したコロイド珪酸を施与する方法で処理してもよい。

【0012】ガラス繊維に施与したコロイド珪酸の乾燥は、通常の乾燥条件で行えばよく、例えば乾燥温度が100～150℃、乾燥時間が20秒～10分を挙げることができ、乾燥速度およびガラス繊維の種類等を考慮して、適宜選定すれば良い。

【0013】本発明のガラス繊維は、樹脂との相溶性を向上せしめるため、通常シラン系化合物等のカップリング剤で表面処理して用いられるが、本発明に係るコロイド珪酸による処理は、上記カップリング剤による表面処理と同時に進めてもよく、あるいはカップリング剤処理の前か後で行ってもよい。

【0014】本発明において、コロイド珪酸処理後にガラス繊維に付着するコロイド珪酸の付着量は、ガラス繊維重量に対し、好ましくは0.1～2.0重量%、更に好ましくは0.3～1.0重量%である。付着量は、所望するガラス繊維の厚さ等に応じて適宜選定すればよい。

【0015】本発明のガラス繊維は、上記コロイド珪酸

を施与したのち、パイプロウォッシャー、ウォータージェット等の手段で開繊処理が施されたものである。開繊処理によってガラス繊維は樹脂に対する含浸性が一層向上することになる。

【0016】ガラス繊維は、コロイド珪酸を施与することにより、施与前のものよりもその厚味が若干厚いものとなる。このことは、コロイド珪酸の粒径が一般に10～20μmの超微粒子であるため、この種の繊維に通常使用されている直径3～10μmのガラス繊維のフィラメント間の微細な隙間へ容易に入り込むことが出来、乾燥後、この粒子がフィラメント間の隙間を確保する作用効果を奏するためと考えられる。

【0017】ガラス繊維に開繊処理を施すと、樹脂含浸性の向上することは公知であるが、本発明に係るコロイド珪酸を施与することで樹脂含浸性は、更に向上することになる。

【0018】

【発明の効果】本発明のガラス繊維は、コロイド珪酸で処理したため、樹脂の含浸性が極めて良好である。本発明のガラス繊維に樹脂を含浸したプリプレグを用い、これを積層して加熱加圧した際、ガラス繊維のスリップ現象が殆ど見られず、カスレ、ボイド等も発現しない。更に、本発明のガラス繊維を用いれば、従来品よりも耐熱性に優れた積層板を容易に得ることができる。本発明のガラス繊維は、繊維強化複合材料用として極めて好適なものである。

【0019】

【実施例】以下、本発明をその実施例により具体的に説明する。尚、その前に、本明細書における各種測定方法について説明する。

【0020】＜樹脂含浸性＞試料繊維物を、液状エポキシ樹脂（商品名：アラルグイトGY260、チバガイギー社製）中に浸漬した時の光透過率の経時変化を2分間測定した。含浸性の良いものほど光透過率が速やかに高くなる。結果は相対的な評価として表わした。

◎：極めて優れている

○：優れている

△：普通（従来品と同程度）

×：不良

【0021】＜スリップ長さ＞プリプレグを8枚重ね合わせ、その上面及び下面に銅箔を重ね合わせて、加熱加圧した際の、ガラス繊維のスリップによるズレの最大距離を測定した。

【0022】＜カスレ・ボイドの有無＞得られた積層板を目視観察して、カスレあるいはボイドの発生が確認されるかどうかで判定した。

【0023】＜煮沸保持時間＞得られた積層板を、煮沸水中に浸漬して熱処理を施したのち、260°の半田浴槽中で30秒間処理し、デラミネーション、ミーズリング等の発生の有無について調べた。上記操作を煮沸水中への浸漬時間を変えて行ない、デラミネーション、ミーズリング等が発生することのない最大の浸漬時間を求め、これを煮沸保持時間とした。

【0024】実施例1

ガラス繊維ECG67 1/0で構成され、糸密度が経糸41本/25mm、緯糸32本/25mmのガラス繊維物を400℃で20時間ヒートクリーニングし、付着糊剤を除去した。このガラス繊維物を濃度7重量%のコロイド珪酸水懸濁液に浸漬し、絞液した後乾燥した。

【0025】続いて、シランカップリング剤としてのN-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩（商品名：SZ-6032、東レ・ダウコーニング・シリコン社製、固形分50%、50%メタノール水溶液）1重量部を、3%酢酸水溶液99重量部に溶解したのち、3重量部のメタノールを加えて調整して得たシランカップリング処理液に、前記コロイド珪酸処理したガラス繊維物を浸漬し、絞液したのち乾燥した。

【0026】このガラス繊維物を、水中でパイプロウォッシャーにより振動数5000回/分の超波動を10秒間かけ、開繊処理を施した。

【0027】このようにして得られた処理繊維物に、下記配合組成のエポキシ樹脂ワニスを充填し、160°で乾燥して樹脂付着量45重量%のプリプレグと成した。

【0028】

【表1】

＜樹脂ワニス配合組成＞

成 分	配合量 (重量部)
臭素化エポキシ樹脂エビコート5046 (油化シェル製)	100
ノボラックエポキシ樹脂ECN1280 (チバガイギー製)	10
ジシアンジアミド	3
ベンジルジメチルアミン	0.1
メチルセロソルブ	15
ジメチルホルムアミド	10
メチルエチルケトン	15

【0029】得られたプリプレグ8枚を500mm×500mmに裁断後重ね合わせ、その上面と下面に厚さ35μmの銅箔を重ね、その上下にステンレス板を当てがい、更にクラフト紙10枚を上下に当てがって、得られた積層物全体を熱板に載せ、これを温度175℃、圧力40kg/cm²で90分間加熱加圧したのち、冷却しながら接触圧5kg/cm²で90分間保持し、厚さ1.6mmの銅張積層板を得た。

【0030】上記実施例の結果は、表2に示す通りであった。

【0031】比較例1

実施例1において行ったパイプロウッシャーによる開繊処理を行わない以外は、実施例1と同様にしてガラス織物を処理し、プリプレグとなし、更に銅張積層板を得

た。結果は、表2に示す通りであった。

【0032】比較例2

実施例1において行ったコロイド珪酸による処理を施さない以外は、実施例1と同様にしてガラス織物を処理し、プリプレグとなし、更に銅張積層板を得た。結果は、表2に示す通りであった。

【0033】比較例3

実施例1において行ったコロイド珪酸による処理及びパイプロウッシャーによる開繊処理を施さない以外は、実施例1と同様にしてガラス織物を処理し、プリプレグとなし、更に銅張積層板を得た。結果は、表2に示す通りであった。

【0034】

【表2】

	実施例 1	比 較 例		
		1	2	3
処理後の ガラス織物の 厚さ (mm)	0.183	0.203	0.170	0.189
樹脂含浸性	◎	△	○	×
スリップ長さ (mm)	5	1	40	2
カスレ・ボイドの 有無	無	無	無	有
煮沸保持時間 (時間)	14	9	12	7

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

D 0 3 D 15/12

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 7199-3B

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.